ÜBER

DIOXYCHINON

SOWIE

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH SCHMIDT

AUS EMS.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

ÜBER

DIOXYCHINON

SOWIE

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH SCHMIDT

AUS EMS.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

Meinen lieben Grosseltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1888 und des Wintersemesters 1888/89 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Ein Teil der in ihr enthaltenen Resultate erschien in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft, Jahrg. XXI, Heft 13.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das an der Arbeit bewiesene Interesse, sowie Herrn Professor Nietzki, für den mir während meiner Studien stets bewiesenen Rat und Beistand, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0025

Von den Derivaten des Chinons ist wohl am längsten das Chloranil bekannt. Dieser wichtige Körper, der gegenwärtig als Ausgangsprodukt zur Darstellung vieler hoch substituirter Benzolderivate, wie Hexaoxybenzol, Trichinoyl, wie auch Krokonsäure dient, wurde im Jahre 1841 von Erdmann dargestellt.

Bald danach machte Erdmann die Beobachtung, dass wenn man Chloranil mit Kalilauge behandelt, zwei Chloratome gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, und zwar befinden sich dieselben, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, in para Stellung. Er nannte der sauren Eigenschaften wegen diesen Körper Chloranilsäure. Eine analoge Bromanilsäure wurde ebenfalls hergestellt, und zwei ein halb Decennien später entdeckte Nietzki die Nitranilsäure.

Er erhielt dieselbe beim Einleiten von salpetriger Säure in eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Chinon, wobei sich goldgelbe Nadeln abschieden, deren Zusammensetzung ergab, dass hier ein der Chloranilsäure analoger Körper vorlag, in welchem, nur statt Chlor, Nitrogruppen sich befanden. Später stellte Nietzki grössere Mengen der Nitranilsäure durch Behandeln von Diacetylhydrochinon mit Salpetersäure her.

Die Bildungsweise der Chlor- und Nitranilsäure erlaubte damals noch nicht, auf die Stellung der Chloratome resp. Nitrogruppen zu schliessen.

Fast gleichzeitig gelang es nun Hantzsch und Nietzki, auf ganz verschiedenen Wegen die Constitution der Nitranilsäure aufzuklären.

Hantzsch[1]) erhielt die Nitranilsäure aus der Dioxychinonterephtalsäure, indem er letztere in abgekühlte rauchende Salpetersäure eintrug. Nietzki[2]) unterwarf das Reduktionsprodukt der Nitranilsäure, das Diamidotetraoxybenzol der Destillation mit Zinkstaub und constatirte die Bildung von Paraphenylendiamin, welches sich leicht charakterisiren liess. Durch diese beiden Bildungsweisen war die Constitution der Nitranilsäure als diejenige des para Dinitrodioxychinons bewiesen.

Hantzsch[3]) unternahm nun auch, einen ähnlichen Beweis für die Chloranilsäure zu führen, indem er die beiden Carboxyle der Dioxychinonterephtalsäure durch Chlor zu ersetzen sich bestrebte. Dies gelang ihm jedoch nicht, weil Chlor zu heftig auf die Verbindung einwirkte, und tiefer gehende Zersetzungsprodukte bildete.

Der gleiche Versuch mit Brom führte zu besseren Resultaten; hier gelang es, die Carboxyle gegen Brom zu ersetzen.

Durch diese schönen Arbeiten sind also die von Hesse, Gräbe und anderen beschriebenen Körper, bis auf die Euthiochronsäure in ihrer Constitution festgestellt, alle sind sie para Substitutionsprodukte, und leiten sich daher alle von einer Muttersubstanz, dem para Dioxychinon, ab.

Es ist nun natürlich, dass von verschiedener Seite dieser theoretisch sehr wichtige Körper darzustellen versucht wurde.

Nachdem Nietzki und Benckiser durch die epochemachende Synthese des letzten Gliedes der Benzolphenole, des Hexaoxybenzols, sowie der zugehörigen Chinone aus dem Kohlenoxydkalium, die bereits bekannte Rhodizonsäure als Chinonderivat charakterisirt hatten, versuchte der erstgenannte Forscher auch die noch fehlenden Glieder der Chinone und Phenole darzustellen.

Der Weg zum Hexaoxybenzol führte vom Diamidotetraoxybenzol über die Rhodizonsäure oder Dioxydichinoyl; ähn-

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges. XIX, 2398.
[2]) Berichte der deutschen chem. Ges. XIX, 2727.
[3]) Berichte der deutschen chem. Ges. XX, 1303.

lich versuchten nun Nietzki[1]) und Preusser vom sogenannten Fitz'schen Diamidoresorcin, durch Reduktion des Dinitroresorcins erhalten, zum Dioxychinon zu gelangen.

Diese Versuche scheiterten jedoch, da sich die Amidogruppen nicht ohne Zerfall der Verbindung eliminiren liessen.

Ein zweites Diamidoresorcin, welches zuerst von Typke[2]), später auf anderem Wege von v. Kostanecki[3]) erhalten wurde, gab bessere Resultate, welche ich im folgenden mitteilen werde.

Typke stellte das Diamidoresorcin durch Reduktion von Dinitroresorcin dar, welches er durch langsames Einfliessenlassen von Diacetylresorcin in die fünffache Menge unter 0° abgekühlter roter rauchender Salpetersäure erhielt. 50 g Diacetylresorcin wurden unter stetem Umschütteln im Kältegemisch so einfliessen gelassen, dass die Temperatur nicht über 0° stieg, da sich bei höherer Temperatur die als Nebenprodukt stets sich vorfindende Styphninsäure in hohem Masse bildet. Nachdem die Nitrirung beendet, giesst man die Flüssigkeit auf zerkleinerte Eisstücke, wobei sich das Dinitroresorcin als flockiger, gelblich weisser Körper ausscheidet, welchen man abcolirt und wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser leicht auswaschen kann. Hauptbedingung für ein Gelingen der Nitrirung ist concentrirte Salpetersäure.

Die von mir benutzte stellte ich durch Destillation eines Gemisches von 1 Volum roter rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,49) und 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure dar, und wandte nur solche Säure an, die ein specifisches Gewicht von 1,53 besass. Ein Zusatz von Harnstoff, 10 g auf 50 g Diacetylresorcin, zur Wegnahme der salpetrigen Säure, hatte nur geringen Einfluss auf die Ausbeute. Aus 50 g Diacetylresorcin erhielt ich schliesslich 16 g Dioxychinonkali. Im späteren Verlaufe meiner Arbeit stellte ich mir

---

[1]) Privatmitteilung.

[2]) Berichte der deutschen chem. Ges. XVI, 551.

[3]) Berichte der deutschen chem. Ges. XXI, 3115.

jedoch das Diamidoresorcin nach der von v. Kostanecki angegebenen Methode dar, welche mir dieselben Ausbeuten in eben derselben Zeit, unter Ersparung von Essigsäureanhydrid, lieferte.

Nach längeren Versuchen erhielt ich nach folgender Methode die besten Ausbeuten: Zu einer Lösung von Diazobenzolchlorid aus 42,5 g Anilin, 32 g Natriumnitrit und 125 g conc. Salzsäure in 1 1/2 l Wasser, wird eine Lösung von 25 g Resorcin in Wasser gegeben und die gut durchgeschüttelten Lösungen in eine Lösung von 150 g Natronhydrat in 1 l Wasser in dünnem Strahle unter stetem Umrühren einfliessen gelassen. Es treten sodann 2 Moleküle Diazobenzol mit einem Molekül Resorcin unter Bildung von Phenyldisazoresorcinnatrium zusammen. Und zwar fand v. Kostanecki, dass sich nur dann die para Verbindung bildet bei Ueberschuss von kaustischem Alkali, während bei Gegenwart von kohlensaurem oder essigsaurem Natron hauptsächlich das benachbarte Phenyldisazoresorcin entsteht. Das Natriumsalz ist leicht mit fuchsinroter Farbe in Wasser löslich. Das freie Phenyldisazoresorcin erhält man beim Ansäuern dieser Lösung als roten, flockigen Niederschlag. Derselbe wird abcolirt und mit Wasser, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen und gelinde abgepresst, sodass der Niederschlag noch Breiform besitzt. Zu scharfes Abpressen muss vermieden werden, weil hierdurch nur die Reduktion erschwert wird.

Die Reduktion, bei welcher das Phenyldisazoresorcin in zwei Moleküle Anilin und ein Molekül para Diamidoresorcin gespalten wird, führt man so aus, dass man 150 g Zinnchlorür in wenig Wasser löst, Salzsäure und einige Stücke met. Zinns zugiebt. Das Phenyldisazoresorcin wird dann portionenweise unter stetem Umrühren eingetragen, indem man immer darauf achtet, dass die Lösung überschüssiges Zinn enthält und sauer ist. Während der Reduktion kann man ziemlich stark erwärmen; ist alles eingetragen, so dampft man bis auf einen kleinen Rest ab, setzt 1/3 l Wasser zu, löst die ausgeschiedenen Krystalle durch Erwärmen und filtrirt

ab. Die Ausscheidung des Diamidoresorcins beruht auf der Schwerlöslichkeit seines schwefelsauren Salzes in Wasser und verdünntem Alkohol, während Stannosulfat, Zinnchlorür und die Salze des Anilins leicht löslich sind.

Zu diesem Zwecke setzt man 500 g concentrirte Schwefelsäure zu der klaren Lösung, der sich eventuell abscheidende Niederschlag wird durch Zusatz von Alkohol ca. $^3/_4$ l wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich sodann das schwefelsaure Diamidoresorcin ab. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 50% der theoretischen; das Diamidoresorcin ist allerdings dann noch nicht ganz rein. Zur weiteren Reinigung kann man es aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure umkrystallisiren.

Die Salze des Diamidoresorcins sind sehr beständig, während die freie Base sich sofort oxydirt. Durch Eisenchlorid oder Luft in ammoniakalischer Lösung wird das Diamidoresorcin zu dem bereits von Typke beschriebenen Diimid oxydirt, das bei langsamer Oxydation sich in schönen stahlblauen Nadeln abscheidet, dagegen wenn es sich fein krystallinisch ausscheidet, dem Kupferoxydul ähnlich ist.

Oxydirt man salzsaures Diamidoresorcin mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung, so kommt es vor, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei gesteht. Nach einiger Zeit jedoch, und beim Auswaschen, fällt der Niederschlag sehr zusammen. Eine Erklärung dieser Erscheinung mag in der Bildung eines, schon durch Wasser zersetzbaren, salzsauren Salzes zu suchen sein.

Das Diimidoresorcin ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Concentrirte Salzsäure löst es mit fuchsinroter Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit schmutzig violetter auf.

Durch Reduktion geht es leicht wieder in das Diamidoresorcin über.

Die Ausbeuten des Diimidoresorcins aus Diamidoresorcin sind quantitativ.

Dioxychinon.

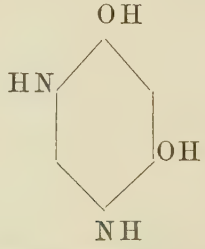
Schon Typke hatte beobachtet, dass sich das Diimidoresorcin in Alkalilauge mit roter Farbe löst, dagegen scheint er einen schon in der Kälte stark auftretenden Ammoniakgeruch nicht bemerkt zu haben, denn sonst hätte er gewiss diese Reaktion weiter studirt.

Bei geeigneter Behandlung mit Kali- oder Natronlauge lässt sich aller Stickstoff des Imids in Form von Ammoniak austreiben, an Stelle dessen, wie die Analyse zeigte, Hydroxylgruppen resp. Chinonsauerstoff treten. Das Schema für diese Reaktion würde folgendermassen sein:

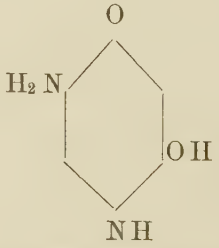
$$C_6 H_6 N_2 O_2 + 2\,K\,OH = C_6 H_2 (OK)_2 O_2 + 2\,NH_3 .$$

Den genauen Verlauf der Reaktion kann man jedoch noch nicht feststellen, da sich die Constitution des Imides durch zwei Formeln erklären lässt.

I.



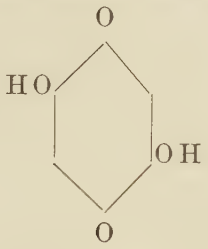
II.



Letztere Formel hat die grössere Wahrscheinlichkeit für sich; nach ihr enthielte das Imid noch eine Amidogruppe, deren Annahme durch das in der Einleitung beschriebene unbeständige salzsaure Salz gerechtfertigt erscheint.

Beim Ansäuern der roten Lösung scheiden sich, wenn man sie einige Zeit erwärmt hat, nicht mehr die roten Nadeln des Imids, sondern strohgelbe, an den Rändern stets

gezackte Nadeln aus, auch die Lösung ist hellgelb gefärbt. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier das para Dioxychinon vor.



Bei Darstellung des Körpers wurde folgendes Verfahren für zweckmässig befunden: Eine der Imidmenge gleiche Menge Kalihydrat wird in der zehnfachen Quantität Wasser gelöst und das Imid zugegeben. Beim Erwärmen löst sich dasselbe vollkommen auf. Da ein zu grosser Ueberschuss von Alkali bei zu hoher Temperatur den Körper leicht zerstören, so wurde die Lösung nicht über 70° erwärmt, sondern einige Zeit gerade auf dieser Temperatur erhalten. Von Zeit zu Zeit übersättigte ich eine Probe mit Salzsäure, um zu sehen, wie weit der Prozess vorgeschritten ist. Sobald die ausfallenden Nadeln und die darüber stehende Flüssigkeit rein gelb erscheinen, filtrirt man ab und setzt der Lösung so viel Alkohol zu, bis sie sich trübt, worauf man sie erkalten lässt. Gewöhnlich genügt ein Erwärmen mit Alkali 10—15 Minuten lang, um 12 g Imid in Dioxychinon umzuwandeln.

Das Dioxychinonkali scheidet sich in feinen, sternförmig gruppirten, ziegelroten Nädelchen ab.

Kali- und Natronsalz sind einander sehr ähnlich, lösen sich leicht in kaltem Wasser mit roter Farbe, die an diejenige der chloranilsauren Salze erinnert, und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung in langen roten Nadeln aus. In überschüssigem Alkali und Weingeist sind sie unlöslich.

Das freie Dioxychinon erhält man leicht, wenn man die Lösung des Kalisalzes ansäuert; dasselbe scheidet sich dann sofort in gelben Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und sich deshalb gut auswaschen lassen.

Zur Reinigung krystallisirt man es am besten aus Eisessig oder Essigäther um, aus letzterem Lösungsmittel erhält man es besonders schön in starken, an den Rändern immer gezackten Nadeln, welche einen blauen Flächenschimmer zeigen.

Das Dioxychinon löst sich auch in Alkohol und heissem Wasser, jedoch krystallisirt es nur dann schön, wenn es ganz rein ist; ist es dagegen mit geringen Verunreinigungen behaftet, so zersetzt es sich in kochendem Wasser leicht. Diese Eigenschaft gestattet also nicht, die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser vorzunehmen.

Beim Erhitzen schmilzt das Dioxychinon nicht, sondern sublimirt direkt, und zwar in ebendenselben Nadeln, als es auch aus Lösungsmitteln krystallisirt.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine fuchsinrote Färbung. Zur Analyse wandte ich aus Essigäther krystallisirtes, wie auch sublimirtes an; die Abwesenheit von Stickstoff wurde konstatirt und folgende Zahlen wurden erhalten:

1. 0,1987 g Substanz lieferten 0,3715 g Kohlensäure und 0,0536 g Wasser;
2. 0,2037 g sublimirte Substanz lieferten 0,3875 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C =	50,98%	51,84%	51,42%
H =	2,99%	2,98%	2,85%

Das Dioxychinon ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.

Das Natriumsalz entspricht der Formel $C_6H_2(ONa)_2O_2$.

0,3396 g Substanz gaben 0,2578 g Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na =	24,60%	25,00%.

Von besonderer Schönheit ist das Baryumsalz; dasselbe erhält man durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum aus dem Kalisalz. Zuerst scheidet es sich als gelbbrauner, flockiger, unlöslicher Niederschlag aus, welcher sich jedoch bei längerem

Stehen oder schneller beim Erwärmen in prachtvolle blauschillernde, fast schwarze Nadeln verwandelt. Dieselben haben, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung

$$C_6 H_2 Ba O_4 + H_2 O.$$

0,2053 g Substanz lieferten
0,1373 g $BaCO_3$, 0,1528 g CO_2 und 0,0333 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	= 24,37%	24,24%
H	= 1,80%	1,36%
Ba	= 46,51%	46,75%

Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von Dioxychinonkali fällt ein unlöslicher, gelber, flockiger Niederschlag aus, der getrocknet, beim Erhitzen verpufft. Lösungen anderer Schwermetalle erzeugen mehr oder minder dunkel gefärbte, flockige, unlösliche Niederschläge.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid versuchte ich noch ein Acetylderivat des Dioxychinons zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang, da es durch beide Flüssigkeiten in keinerlei Weise angegriffen wurde.

Bildung der Nitranilsäure aus Dioxychinon.

Es liegt nun der Gedanke sehr nahe, durch Oxydation der beiden Hydroxylgruppen einen Körper zu erhalten, in welchem die Chinonbildung zweimal erfolgt ist. Dies wäre das Dichinoyl, das Zwischenglied von Chinon und Trichinoyl.

Ich versuchte die mannigfachsten Oxydationsmittel, ohne zum Ziele zu gelangen.

Unter anderem wurde das Dioxychinon mit Salpetersäure behandelt; gewöhnliche wirkte kaum ein, rauchende löste dasselbe auf, und nach einiger Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei.

Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, aus welcher Lösung Kalilauge einen gelben krystallinischen Niederschlag

fällte, der mit nitranilsaurem Kali gleiche Eigenschaften besass. Ich krystallisirte ihn um und identificirte ihn als nitranilsaures Kali.

Durch die Bildung von Nitranilsäure aus Dioxychinon, ist die Constitution des letzteren klar bewiesen. Ebenso diejenige des Typke'schen Diamidoresorcins, für welche man bisher nur Vermutungen hatte, dagegen noch keinen genauen Beweis.

Die Nitranilsäure ist ein para Dinitrodioxychinon, und da dieselbe, wie doch anzunehmen ist, durch Austausch der beiden, im Dioxychinon noch vorhandenen Wasserstoffatome durch die Nitrogruppen entstanden ist, so mussten erstere ebenfalls in para Stellung gestanden haben.

Es ist also die Annahme der vorher aufgestellten Strukturformel des Dioxychinons vollkommen berechtigt.

Weiter ergiebt sich aus der symmetrischen Formel des Dioxychinons, dass dasselbe als die Muttersubstanz der Chlor-, Brom- und Nitranilsäure aufzufassen ist, wie dies ja durch die Nitrirung des Dioxychinons für letztere bewiesen wurde. Auch die Eigenschaften des Dioxychinons, sowie diejenigen seiner Salze, stimmen vollkommen mit dieser Auffassungsweise überein.

Reduktion des Dioxychinons.

Tetraoxybenzol.

Dioxychinon wird durch saure Zinnchlorürlösung leicht gelöst, während schweflige Säure auf dasselbe nicht reducirend einwirkt.

Aus der stark mit Salzsäure versetzten zinnhaltigen Lösung krystallisirten zarte, langgestreckte, farblose Blättchen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig und Salzsäure, woraus der Körper umkrystallisirt wurde.

In reinem Zustande sind die Blättchen fast farblos und silberglänzend; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 217—220°, bei welcher Temperatur jedoch gleichzeitig theilweise Zersetzung eintritt, die sich durch Bräunung kundgiebt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel: $C_6 H_6 O_4$.

0,2055 g Substanz lieferten 0,3804 g Kohlensäure und 0,0821 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C =	50,50%	50,70%
H =	4,43%	4,23%

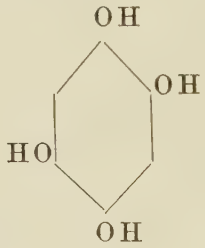
Es lag also das Tetraoxybenzol vor. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft rasch braun, wie sich auch die Substanz im feuchten Zustande rasch oxydirt. Im trockenen ist sie dagegen sehr beständig.

Durch Eisenchlorid wird aus der wässrigen Tetraoxybenzollösung sofort Dioxychinon gefällt; alkalische Lösungen gehen bald in die des entsprechenden Dioxychinonsalzes über.

Die leichte Oxydationsfähigkeit des Tetraoxybenzols ist bemerkenswerth; fast alle mehrwerthigen Phenole scheinen

diese Eigenschaft zu besitzen; z. B. geht das Hexaoxybenzol beim Behandeln mit Natriumcarbonat in wässriger Lösung an der Luft in das Dinatriumsalz des Tetraoxychinons über.

Die Constitutionsformel ergiebt sich aus derjenigen des Dioxychinons als die symmetrische.



Tetraacetyltetraoxybenzol.

In der Voraussicht, dass sich die vier Hydroxylwasserstoffatome durch den einwertigen Rest der Essigsäure ersetzen liessen, kochte ich das Tetraoxybenzol mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von wasserfreiem essigsaurem Natron. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein in farblosen, rhombischen Täfelchen krystallisirendes Acetylderivat aus.

Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht reinigen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 217°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1931 g Substanz lieferten 0,3831 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C =	54,11%	54,19%
H =	4,38%	4,52%

Da jedoch die vier möglichen Acetylderivate in ihrem Kohlenstoffgehalt nur sehr wenig voneinander verschieden sind, bestimmte ich noch die Anzahl der Acetylgruppen.

Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass eine abgewogene Substanzmenge mit Kalilauge verseift, und die gebildete Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt wurde. Im Destillat bestimmte ich dieselbe durch Titration

mit Natronlauge. Eine Methode, wie man sie meist bei Essigsäurebestimmungen anwendet.

Angewandte Substanz = 0,9270 g, verbrauchte Lauge 135 cm³. Stärke derselben 2,1139 g Na in 1 l.

	Gefunden	Berechnet
$C_2 H_4 O_2$ =	80,20%	77,41%

Obwohl diese Bestimmung nicht allzu scharf ist, so lässt sich doch genügsam aus ihr schliessen, dass hier nur das höchste Acetylderivat vorlag.

Die drei möglichen anderen Acetylverbindungen wurden nicht erhalten, da sich gleich, analog wie beim Hexaoxybenzol, das höchste bildete.

Einwirkung von Anilin auf Dioxychinon.

Dianilidochinon.

Als ich die Einwirkung des Anilins auf Dioxychinon studirte, und zu diesem Zwecke Dioxychinon mit Anilin erhitzte, löste sich ersteres beim Kochen auf, und während des Abkühlens fiel ein in schönen rhombischen Blättchen krystallisirender, violett schimmernder Körper aus. Ich filtrirte denselben ab und wusch ihn mit Alkohol aus, um das noch anhaftende Anilin zu entfernen. Der Körper ist in allen üblichen Lösungsmitteln, Anilin ausgenommen, so gut wie unlöslich. Auch in genanntem Lösungsmittel löst er sich nur leicht bei der Siedetemperatur, und fällt beim Abfiltriren der siedend heissen Lösung bereits zum grössten Theil auf dem Filter aus.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Körper eine violettrote Färbung; concentrirte Salzsäure löst Spuren mit violetter Färbung beim Kochen auf, welche bei Zusatz von Zinnchlorür sofort verschwindet.

Ich versuchte den Körper zu reduciren, doch wirkte kein Reduktionsmittel auf denselben ein.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper, jedoch ist sein Schmelzpunkt nicht mehr mit dem Quecksilberthermometer bestimmbar. Erhitzt man noch stärker, so sublimirt er kurz vor der Rotgluth, unter Entwickelung eines eigentümlichen Geruches.

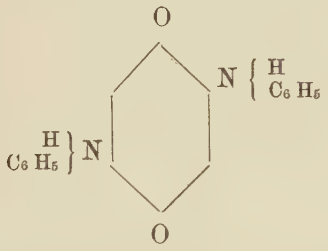
Die Vermutung, dass sich hier ein Dianilid gebildet hätte, konnte die ausgeführte Analyse nur bestätigen.

0,0981 g Substanz lieferten 0,2669 g Kohlensäure und 0,0451 g Wasser.

0,1148 g Substanz gaben 9,6 cm³ Stickstoff bei 15° und 748 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C =	74,20%		74,48%
H =	5,10%		4,83%
N =	—	9,81%	9,65%

Denkt man sich an Stelle der Hydroxylgruppen einwertige Anilinreste getreten, so würde sich folgende Constitutionsformel ergeben:



Die Reaktion verläuft nach folgendem einfachen Schema:

$$C_6 H_2 O_2 (OH)_2 + 2\,C_6 H_5 NH_2 = 2\,H_2 O + + C_6 H_2 O_2 (NH\,C_6 H_5)_2 .$$

Ebenso gut könnte allerdings die Chinongruppe durch zwei zweiwertige Anilinreste ersetzt worden sein, es würde dies an der procentischen Zusammensetzung nichts ändern.

Um nun genau die Constitution des Dianilidochinons festzustellen, versuchte ich die Chinongruppe nachzuweisen. Zu diesem Zwecke liess ich Hydroxylaminchlorhydrat auf das Dianilidochinon einwirken; dasselbe verhielt sich jedoch beim Kochen, wie auch bei längerem Stehen in der Kälte vollkommen indifferent.

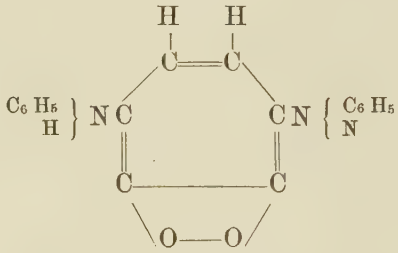
Sollte sich die Constitution auch nicht durch direkte Versuche feststellen lassen, so fand die Frage doch ihre Lösung bei Vergleich mit einem von A. W. Hofmann[1]) dargestellten und als Chinondianilid beschriebenen Körper,

[1]) Jahresber. 1863, 415.

welchen er durch Einwirkung von Anilin auf Chinon erhalten hatte.

Ich wiederholte diesen Versuch, um beide Körper miteinander vergleichen zu können. Dieselben zeigten in Bezug auf Farbe, Krystallform, Schmelzpunkt keinen Unterschied, woraus sich auch auf gleiche Constitution schliessen lässt.

In seinen Untersuchungen über die Chinongruppe beschäftigte sich Gräbe ebenfalls mit diesem Körper und gab ihm folgende Constitutionsformel [1]):



Nach der Entdeckung des Phenochinons von Wichelhaus [2]), zog letzterer auch das Chinondianilid in den Kreis seiner Betrachtungen, und erteilte demselben nach der von ihm aufgestellten Phenochinonformel eine analoge Constitution.

Phenochinon

$$C_6H_4\begin{cases}O-O-C_6H_5\\O-O-C_6H_5\end{cases}$$

Chinondianilid

$$C_6H_4\begin{cases}O-NHC_6H_5\\O-NHC_6H_5\end{cases}$$

Spätere Arbeiten von Nietzki [3]) und Liebermann [4]) wiesen jedoch nach, dass die Formeln, wie sie Wichelhaus für Phenochinon und Chinhydron aufgestellt hatte, falsch waren. Das gleiche wurde von Zincke [5]) für das Chinondianilid gethan; derselbe nahm wie Hofmann und Gräbe an, dass die einwertigen Anilinreste direkt im Kern sich

---

[1]) Ann. 146, 65.

[2]) Berichte der deutschen chem. Ges. V, 851.

[3]) Ann. 215, 129.

[4]) Berichte der deutschen chem. Ges. X, 1614.

[5]) Berichte der deutschen chem. Ges. XVI, 1556.

befänden, und nicht wie Wichelhaus, in Bindung mit den Chinonsauerstoffen.

Nach den bisherigen Untersuchungen blieb also noch die Frage nach der Stellung der Anilinreste im Kern eine offene.

Durch die Bildung des Chinondianilids oder Dianilidochinons, wie man es neuerdings nennt, aus dem Dioxychinon, ist auch die Stellungsfrage endgültig erledigt.

Es ist mithin durch die Summe beider Bildungsweisen die Constitution als diejenige eines para Dianilidochinons bewiesen, indem nach der von Hofmann beschriebenen Bildungsweise die Frage nach der Stellung, wohin die Anilinreste treten, eine offene bleibt, und nach der von mir beschriebenen fragt es sich nur, tritt je ein Amidwasserstoff mit einem Hydroxyl oder treten beide Amidwasserstoffe mit je einem Chinonsauerstoff aus, was natürlich nach der ersten Bildungsweise ausgeschlossen ist. Mithin bleibt nur möglich, dass die Hydroxylgruppen mit je einem Amidwasserstoff als Wasser austreten, woraus sich die Constitutionsformel, wie sie bereits vorher angegeben, als einzige mit den verschiedenen Bildungsweisen vereinbare erweist.

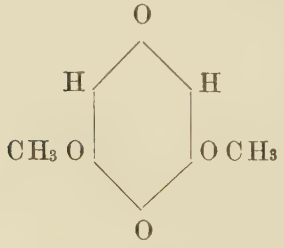
Dimethyldioxychinon.

Bei Behandlung des Dioxychinonsilbers mit Jodmethyl tritt äusserst heftige Reaktion ein. Um dieselbe zu mildern, verdünnte ich dasselbe mit Methylalkohol und erwärmte am Rückflusskühler, bis sich alles Dioxychinonsilber unter Bildung von Jodsilber zersetzt hatte, was leicht an der Beschaffenheit des Niederschlages zu erkennen war.

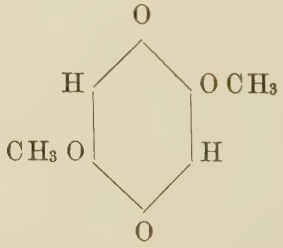
Der Rückstand, welcher beim vollständigen Verdampfen zur Trockene blieb, wurde mit wässrigem Ammoniak ausgezogen, um etwaigen gebildeten Monomethyläther zu entfernen. Die Lösung besitzt eine rote Farbe. Der gelbe Rückstand liess sich als aus mikroscopisch kleinen Blättchen bestehend erkennen.

Bei Vergleich des bereits früher von A. W. Hofmann beschriebenen Dimethyldioxychinons, dessen Constitution von Will neuerdings als vom unsymmetrischen Dioxychinon abgeleitet, festgestellt wurde, zeigte sich mein Dimethyläther ganz verschieden.

Unsymmetrischer.



Symmetrischer.



Der von Will beschriebene Körper schmilzt bei 249°, während mein Dimethyldioxychinon sich bei 220° zersetzte. Ebenso erzeugte conc. Schwefelsäure nicht die charakteristische Rotfärbung, wie dies beim unsymmetrischen Dimethyldioxy-

chinon der Fall ist. Eine weitere Verschiedenheit liessen die Bromderivate erkennen. Während das von Hofmann dargestellte einen sehr charakteristischen rotgefärbten Körper lieferte, wurde mein Dimethyldioxychinon durch Brom in eine zähe farblose Masse verwandelt.

Die Ausbeuten an diesem Körper waren jedoch so minimal, dass es mir nicht gelang, genügend Material zu einer Analyse zu erhalten; dann zeigten auch noch die aus verschiedenen Portionen erhaltenen Körper ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien, sodass es zur genauen Feststellung der Eigenschaften dieses Körpers noch weiterer Untersuchungen bedarf.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinon.

Dioxychinondioxim.

Die Ueberführung der Ketogruppe in die Isonitroso- oder Oximgruppe durch Einwirkung von Hydroxylamin ist bereits von vielen Forschern für die verschiedensten Ketone studirt und beschrieben worden.

Speciell bei den Chinonoximen sind Goldschmidt, Hantzsch, Nietzki und Kehrmann zu nennen.

Nietzki und Kehrmann erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine wässrige Chinonlösung in der Kälte das Chinondioxim, wodurch die von anderer Seite gemachte Behauptung, nur Orthodiketone lieferten Dioxime, widerlegt wurde.

Es ist nun interessant, das Verhalten von Hydroxylamin zu hydroxylirten Chinonen zu studiren. So beschreibt Hantzsch[1]) ein Dioxim, welches aus dem Dioxychinondicarbonsäureäther erhalten wurde.

Dass die benachbarten Gruppen bei Bildung von Oximen von Einfluss sind, ist bereits vielfach bewiesen worden; von Kehrmann[2]) hauptsächlich bei Gegenwart von Chlor und Alkylgruppen. Will man die von letzterem aufgestellte Gesetzmässigkeit auch auf die Oxychinone ausdehnen, so kann man allerdings mit steigender Anzahl der Hydroxylgruppen die schwierigere oder Nichtbildung von Oximen constatiren. Vom Tetraoxychinon ist bis jetzt kein Oxim erhalten worden, für das

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges., XVII, 813.
[2]) Berichte der deutschen chem. Ges., XXI, 3315.

Trioxychinon ist diese Reaktion noch nicht festgestellt, Paradioxychinon dagegen bildet ein Dioxim.

Suspendirt man fein vertheiltes Dioxychinon (dasselbe erhält man am besten durch Ansäuern einer Lösung des Kalisalzes), in Wasser, und giebt Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so wird man nach 3—4 Stunden eine Einwirkung bemerken. An die Gefässwände haben sich kleine, farblose, silberglänzende Blättchen angesetzt, welche schon der Farbe wegen nicht gut Dioxychinon sein können. Lässt man die Lösung lange genug stehen, und ist ein Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat vorhanden, so werden sich die Blättchen immer zahlreicher abscheiden, und nach 2—3 Tagen ist alles Dioxychinon in diese umgewandelt worden.

Dieselben sind in Wasser schwer löslich, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen sie mit rotvioletter Farbe. Wenig Alkali giebt mit ihnen eine violette Lösung, welche bei Zusatz von mehr in eine gelbe übergeht, woraus beim Ansäuern der unveränderte Körper gefällt wird. Derselbe besitzt also saure Eigenschaften, was durch den Farbenwechsel bei verschiedenen Mengen von Alkali bewiesen wird, indem sich hier zwei Salze bilden.

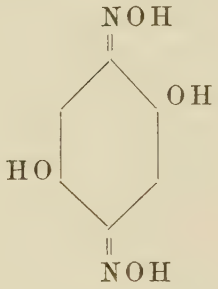
In allen neutralen Lösungsmitteln ist das Oxim unlöslich. Ich wandte deshalb, um zur Analyse genügend reines Material zu haben, vorher öfter umkrystallisirtes Dioxychinonkali an.

Der bei 100° getrocknete Körper gab folgende Zahlen:

1. 0,1620 g Substanz lieferten 0,2510 g Kohlensäure und 0,0640 g Wasser;
2. 0,1910 g Substanz lieferten 0,2950 g Kohlensäure und 0,0693 g Wasser;
3. 0,1982 g Substanz lieferten 29,2 cm^3 Stickstoff bei 26° und 736 mm Barometerhöhe.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C =	42,25%	42,12%		42,35%
H =	4,38%	4,03%		3,53%
N =			16,36%	16,47%

Es liegt also das Dioxychinondioxim mit folgender Constitutionsformel vor:



Beim Trocknen bei 100° verlieren die Blättchen ihren Glanz, wonach es scheint, als wenn sie unter 100° Krystallwasser enthielten. Ueber 100° bei 120° ungefähr zersetzt sich das Dioxychinondioxim unter Verpuffung.

Schneller kann man das Dioxychinondioxim erhalten, wenn man Dioxychinon mit wässriger Hydroxylaminlösung kocht. Das Dioxychinon löst sich auf, und beim Erkalten fällt das gebildete Dioxim aus, jedoch ist es bei dieser Darstellungsweise nicht so rein, sondern mehr oder weniger braun gefärbt, und die Krystalle sind kleiner.

Um zum Monoxim zu gelangen, mischte ich Lösungen molekularer Mengen von Dioxychinon und Hydroxylaminchlorhydrat miteinander. Wie jedoch nach einiger Zeit zu bemerken war, schieden sich dieselben vorher beschriebenen Blättchen aus, und auch nach längerem Stehen, ungefähr nach 14 Tagen, befand sich immer noch ein Theil unverändertes Dioxychinon in der Flüssigkeit. Hieraus lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass Dioxychinon mit Hydroxylamin sofort das Dioxychinondioxim bildet.

Diamidohydrochinon.

In saurer Zinnchlorürlösung ist das Dioxychinondioxim leicht löslich. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bei Zusatz von conc. Salzsäure farblose Nadeln aus.

Bei der Reduktion grösserer Mengen muss man vorsichtig zu Werke gehen, da sich leicht beim Eintragen ein Theil zersetzt, wodurch die Ausbeute herabgedrückt und das Produkt unrein erhalten wird. Trägt man trockenes Dioxim in eine warme Zinnchlorürlösung ein, so verläuft die Reduktion unter Aufbrausen, die Lösung färbt sich dunkel, welche Färbung auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwindet. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, schlemmte ich das Dioxim mit Wasser an und gab es so zur Zinnchlorürlösung.

Gut ist es, wenn man nach beendeter Reaktion einen Theil des Zinns durch Zink ausfällt, auf diese Weise dargestelltes Produkt erhielt ich immer gleich viel reiner. Nach dem Abfiltriren scheidet man dann durch Zusatz conc. Salzsäure oder Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat der Base ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren liess sich schon kein Zinn mehr nachweisen. Ein Zinndoppelsalz scheint sich also ebenso wie beim isomeren Diamidoresorcin nicht zu bilden.

Das schwefelsaure Salz fällt bei Zusatz von Schwefelsäure zur mässig concentrirten wässrigen Lösung in schönen, grossen, farblosen Nadeln aus, die sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und beim Trocknen bei 100° Krystallwasser zu verlieren scheinen. Die bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz unterwarf ich der Analyse:

1. 0,2400 g Substanz lieferten 0,2362 g schwefelsauren Baryt;
2. 0,2165 g Substanz lieferten 0,2460 g Kohlensäure und 0,0878 g Wasser;
3. 0,1936 g lieferten 0,2175 g Kohlensäure und 0,0814 g Wasser;
4. 0,1954 g Substanz lieferten 19,8 cm^3 Stickstoff bei 15° und 746 mm Barometerhöhe.

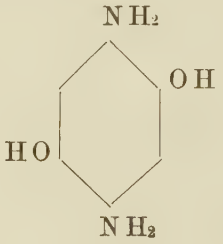
	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	IV	
H_2SO_4 =	41,39%				41,18%
C =		30,98%	30,64%		30,25%
H =		4,50%	4,67%		4,20%
N =				11,84%	11,77%

Durch Einwirkung von salpetriger Säure liessen sich keine Diazoverbindungen aus dem Diamidohydrochinon erhalten, vielmehr trat Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung ein.

Durch Platinchlorid wird kein Platindoppelsalz gefällt, sondern dasselbe wirkt oxydirend.

Die freie Base des Diamidohydrochinons ist nicht beständig, dieselbe oxydirt sich leicht an der Luft, indem sie einen ähnlichen Imidkörper, wie das Diamidoresorcin liefert.

Die Constitution des Diamidohydrochinons ergiebt sich aus derjenigen des Dioxims.



Diimidohydrochinon.

Setzt man zu einer Lösung des Diamidohydrochinonchlorhydrates essigsaures Natron, um die Salzsäure wegzunehmen, und schüttelt einige Zeit, so scheiden sich bald schöne stahlblaue Nadeln ab, die denen des Diimidoresorcins äusserst ähnlich sind. Leichter erhält man dieselben noch, wenn man die Oxydation durch Luftdurchleiten in ammoniakalischer Lösung vor sich gehen lässt.

Die Eigenschaften des Körpers sind denen des Diimidoresorcins ganz ähnlich. Er ist wie dieses in allen üblichen

neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Salzsäure und Schwefelsäure lösen das Diimidohydrochinon mit fuchsinroter Farbe, aus welcher Lösung es beim Neutralisiren wieder gefällt wird.

Zur Darstellung eines Acetylderivates kochte ich es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron. Durch diese Behandlungsweise, wie auch durch Acetylchlorid blieb das Diimid unverändert.

Durch Kali- und Natronlauge wird das Diimidohydrochinon mit dunkelroter Farbe gelöst und beim Erwärmen bildet sich unter Ammoniakaustritt Dioxychinon zurück.

Die Zahlen, welche die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, stimmten auf die Formel

$$C_6 H_2 (OH)_2 (NH)_2.$$

1. 0,1967 g Substanz lieferten 0,3755 g Kohlensäure und 0,0797 g Wasser.
2. 0,1956 g Substanz lieferten 34,1 cm³ Stickstoff bei 19° und 748 mm Barometerstand.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
C =	52,05%		52,18%
H =	4,50%		4,35%
N =		20,15%	20,29%

Das Diimidohydrochinon hat keine oder nur noch schwach basische Eigenschaften, da mit Säuren keine Salze erhalten werden konnten.

Tetraacetyldiamidohydrochinon.

Erwärmt man das Diamidohydrochinonchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron, so tritt bald heftige Reaktion ein. Nach beendigter Reaktion verdünnte ich mit Wasser, und nachdem sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids gelöst hatte, krystallisirte ein Acetylderivat in farblosen Nadeln aus.

Zum Umkrystallisiren benutzte ich verdünnten Alkohol, in welchem Lösungsmittel das Acetylderivat in der Wärme

leicht löslich ist und beim Erkalten in prachtvollen, farblosen, breiten Nadeln wieder auskrystallisirt.

In Eisessig ist der Körper ebenfalls löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°.

Die Analyse, welche ich mit der bei 100° getrockneten Substanz ausführte, ergab, dass vier einwertige Essigsäurereste eingetreten waren, wonach der Körper nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$$C_6 H_2 (O C_2 H_3 O)_2 (N H C_2 H_3 O)_2$$

1. 0,1765 g Substanz lieferten 0,3528 g Kohlensäure und 0,0828 g Wasser;
2. 0,2128 g Substanz ergaben 17,65 cm³ Stickstoff bei 16° und 732 mm Barometerhöhe.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C =	54,52%		54,54%
H =	5,21%		5,20%
N =		9,48%	9,09%

Acetylamidooxychinon.

Als Diacetyldiamidochinon beschrieben Nietzki und Preusser einen schönen, ähnlich dem Mussivgold aussehenden in feinen Blättchen krystallisirenden Körper. Denselben hatten sie aus dem Tetraacetylderivat, der durch Reduktion des meta Dinitrohydrochinons erhaltenen Base, dargestellt. Das Acetylderivat wurde mit Sodalösung erwärmt, und schon beim Durchleiten von Luft schied sich das Diacetyldiamidochinon aus. Schneller wurde dasselbe noch erhalten, wenn man die Lösung des Acetylderivates in Soda ansäuerte, und mit Eisenchlorid oxydirte.

Da ich nun ebenfalls ein Tetraacetyldiamidohydrochinon hergestellt hatte, so suchte ich die vorher beschriebene Reaktion auch auf dieses Isomere auszudehnen.

Aber bereits die Verseifung mit kohlensaurem Natron verlief nicht so glatt, ich musste einen grossen Ueberschuss anwenden und kochen, und dann noch fiel häufig beim Ansäuern der grösste Theil unverändertes Tetraacetyldiamidohydrochinon aus.

Durch Luftsauerstoff fand keine Oxydation statt, und durch Eisenchlorid in saurer Lösung auch erst beim starken Erwärmen. Die Lösung färbte sich dunkel, und beim Erkalten krystallisirten glänzende, langgestreckte Blättchen oder flache Nadeln aus. Dieselben besassen eine schön goldgelbe Farbe, wie sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser erkennen liess. Aus verdünntem Alkohol lässt sich der Körper gut umkrystallisiren. Bei 100° verliert er Krystallwasser und die goldgelben Krystalle zerfallen in ein rotes Pulver.

Die Analyse ergab nun ganz andere Resultate als ich erwartet hatte. Vor allem erhielt ich viel zu wenig Stickstoff, jedoch liessen zwei mit grosser Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen keinen Zweifel an der Richtigkeit der Analyse aufkommen. Eine Amidogruppe musste gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht worden sein, und auf die Formel

$$C_6 H_2 (O H) (N H C_2 H_3 O) O_2$$

stimmten auch die erhaltenen Analysenresultate ganz gut.

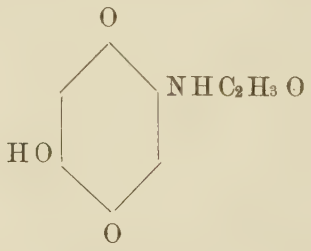
1. 0,0835 g Substanz lieferten 0,1630 g Kohlensäure und 0,0320 g Wasser;
2. 0,1075 g Substanz ergaben 7 cm^3 Stickstoff bei 19° und 725 mm Barometerhöhe;
3. 0,0666 g Substanz ergaben 4,6 cm^3 Stickstoff bei 20° und 739 mm Barometerhöhe.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C =	53,23%			53,04%
H =	4,25%			3,87%
N =		7,30%	7,85%	7,73%

Durch den Ueberschuss von Alkali ist also eine Amidogruppe verseift und sofort gegen Hydroxyl eliminirt worden.

Diese Thatsache steht jedoch nicht vereinzelt da. Einen ähnlichen Vorgang beschreibt Bamberger.[1]) Derselbe erhielt aus dem Triacetylderivat des durch Reduktion der Pikrinsäure erhaltenen Triamidophenols, das Diacetyldiamidochinon, welches später von Nietzki und Preusser mit dem von ihnen aus Dinitrohydrochinon dargestellten unsymmetrischen Diacetyldiamidochinon identificirt wurde.

Die Bildung des Acetylamidooxychinons geht nicht glatt von statten; da man das Verseifen bis zum bestimmten Punkte nicht genau in der Hand hat, so ist es überhaupt kaum möglich, gute Ausbeuten zu erzielen. Suspendirt man das Acetylamidooxychinon in feinvertheiltem Zustande in Wasser, kocht und leitet Schwefelwasserstoff ein, so löst sich dasselbe unter gleichzeitiger Reduktion farblos auf. Der Constitution des Acetylamidooxychinons nach, welche durch folgende Strukturformel ausgedrückt wird,



müsste ein Acetylamidooxyhydrochinon entstanden sein, ein Derivat des Oxyhydrochinons.

Leider gestattete mir das geringe Material, das ich von Acetylamidooxychinon besass, nicht, die Untersuchung der noch wenig bekannten Derivate des Oxyhydrochinons fortzusetzen.

Das Acetylamidooxychinon besitzt, wie sich aus der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe schliessen lässt, saure Eigenschaften. Dieselben können noch mehr hervortreten, weil die noch im Kern befindliche Amidogruppe acetylirt ist,

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges., XVI, 2400.

und acetylirte Amidogruppen überhaupt keinen Einfluss mehr auf die saure oder basische Natur eines Körpers besitzen.

Es löst sich daher in Alkalien mit rotvioletter Farbe; krystallisirte Salze konnte ich dagegen nicht erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Gelbfärbung. Das Acetylamidooxychinon sublimirt in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln, nachdem es vorher bei 170° zu einer rotbraunen Flüssigkeit geschmolzen war.

Nitrirung des Diamidohydrochinons.

Nitrodiimidohydrochinon.

Wie das Trichinoyl durch Eintragen von Diamidotetraoxybenzol in abgekühlte concentrirte Salpetersäure entsteht, so versuchte ich, vom Diamidohydrochinon ausgehend, zum Dichinoyl zu gelangen, was, wie schon beim Dioxychinon bemerkt, durch Oxydation desselben nicht erhalten wurde.

Doch auch hier blieben alle in dieser Hinsicht angestellten Versuche resultatlos.

Bei Behandlung des Diimidohydrochinons mit Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen machte ich nun folgende Beobachtungen.

Rauchende Salpetersäure löst das Diimidohydrochinon in der Kälte auf, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Nadeln, die aus Nitranilsäure bestehend, erkannt wurden, aus. Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme löste sie das Diimid unter starker Reaktion und Entwickelung von Untersalpetersäure; es hatte eine tiefer eingreifende Zersetzung stattgefunden. Unterbricht man die Reaktion dagegen, sobald wie Untersalpetersäure auftritt, durch schnelles Abkühlen, so scheiden sich rote Nadeln aus.

Ich glaubte bereits das Dichinoyl in Händen zu haben, jedoch zeigte eine Stickstoffbestimmung, dass in dem neuen Körper noch mehr Stickstoff als im Diimidohydrochinon vorhanden war. Auch liess das Verpuffen in der Flamme auf einen Nitrokörper schliessen.

Bei Darstellung des Körpers in etwas grösserem Massstabe erwies sich die Behandlung mit Salpetersäure

in der Wärme als sehr schwer ausführbare Operation, gewöhnlich ging die Oxydation zu weit, so dass nichts erhalten wurde.

Ich griff daher auf das Diamidohydrochinon zurück und fand nach vielen verunglückten Versuchen, dass, wenn man Diamidohydrochinonchlorhydrat oder das schwefelsaure Salz in Eisessig suspendirt, und nur wenig Salpetersäure zufügt, die Reaktion ganz glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft.

Bei Vergleich der auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper zeigte sich völlige Identität.

Fast quantitative Ausbeuten erhielt ich, wenn ich nach folgender Methode arbeitete. 2 g schwefelsaures Diamidohydrochinon werden fein zerrieben in 15 cm^3 Eisessig suspendirt und 1 cm^3 gewöhnliche conc. Salpetersäure zugegeben. Nach einigem Schütteln bildet sich der Nitrokörper unter Temperatursteigerung, die man durch kaltes Wasser leicht unterdrücken kann.

Ist einmal heftige Reaktion eingetreten, so lässt sich dieselbe kaum dämpfen. Der grösste Theil des gebildeten Nitrokörpers wird dann weiter oxydirt und nebenbei bildet sich eine geringe Menge Nitranilsäure.

Der Nitrokörper, der sich bei dieser Darstellungsweise in feinen roten Nadeln ausscheidet, wurde aus verdünntem Alkohol, in welchem er sich ziemlich schwierig mit gelbroter Farbe beim Kochen löst, umkrystallisirt.

Kühlt man die Lösung schnell ab, so scheiden sich zarte, lange, rote Nadeln ab, beim langsamen Erkalten dagegen bilden sich kurze Prismen von viel hellerer Farbe, die sich äusserst schwer wieder lösen lassen. Die zweite Krystallform bildet sich auch, wenn man den Nitrokörper mit einer zur Lösung nicht genügenden Alkoholmenge kocht.

Diese Prismen hielt ich zuerst für einen anderen Körper, jedoch bewies die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz die Einheitlichkeit des Körpers von der Formel:

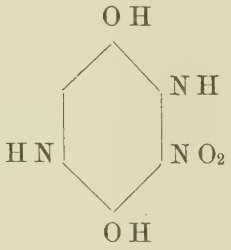
$$C_6\,H\,N\,O_2\,(N\,H)_2\,(O\,H)_2$$

1. 0,2140 g Substanz lieferten 0,3118 g Kohlensäure und 0,0635 g Wasser;
2. 0,2054 g Substanz lieferten 0,2960 g Kohlensäure und 0,0635 g Wasser;
3. 0,1166 g Substanz lieferten 23,2 cm³ Stickstoff bei 15° und 747 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C =	39,73%	39,30%		39,34%
H =	3,31%	3,43%		2,73%
N =			23,29%	22,95%

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Diamidohydrochinon erfolgte also in zweierlei Richtungen. Sie wirkte nitrirend und oxydirend, indem sie den Amidokörper zum Imid oxydirte.

Ueber die Constitution des Nitrodiimidohydrochinons kann kein Zweifel herrschen, da die beiden Wasserstoffatome, von denen eins durch die Nitrogruppe ersetzt worden ist, in Bezug auf die beiden benachbarten Gruppen symmetrisch zu einander sind. Es kommt ihm mithin folgende Strukturformel zu.



Triamidohydrochinon.

Durch Reduktion des Nitrodiimidohydrochinons musste ich das Triamidohydrochinon erhalten.

Bei Ausführung des Versuches zeigte sich, dass saure Zinnchlorürlösung das krystallisirte Nitrodiimidohydrochinon

selbst beim Kochen nur schwach angreift, und dass grössere Mengen des Reduktionsproduktes auf diese Weise kaum zu erhalten sind. Es empfiehlt sich daher, den frisch bereiteten Nitrokörper direkt der Reduktion zu unterwerfen, die Reduktion geht dann ganz glatt von statten. Zur Abscheidung des grössten Teils des Zinns trug ich Zinkstücke ein, es ist dies wie auch beim Diamidohydrochinon von Vorteil.

Die Abscheidung des Triamidohydrochinons ist nicht so ganz leicht. Durch Einleiten von Salzsäuregas lässt sich nichts auskrystallisiren und auch auf Zusatz von Schwefelsäure wird das schwefelsaure Salz nicht gefällt, erst nach Zusatz von Alkohol krystallisirt letzteres in farblosen Nadeln aus. Diese Methode zur Abscheidung des Triamidohydrochinons ist nun für die Reindarstellung des Körpers, besonders wenn sich noch Zink in der Lösung befindet, äusserst ungünstig. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Alkohol erhielt ich ein für die Analyse noch leidlich reines Material. Dasselbe war, nachdem es bei 100° getrocknet nach der Formel,

$$C_6 H (OH)_2 (NH_2)_3 1^1/_2 H_2 SO_4$$

zusammengesetzt.

1. 0,1775 g Substanz lieferten 0,1540 g Kohlensäure und 0,0650 Wasser;
2. 0,1315 g Substanz lieferten 15,4 cm³ Stickstoff bei 19° und 746 mm Barometerstand;
3. 0,1462 g Substanz lieferten 0,1695 g schwefelsauren Baryt.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C =	23,66%			23,84%
H =	4,07%			3,97%
N =		13,50%		13,90%
$H_2 SO_4$ =			48,76%	48,67%

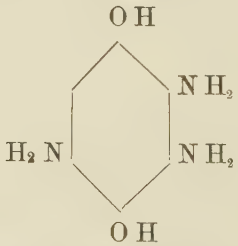
Bemerkenswert beim Triamidohydrochinon ist die leichte Löslichkeit der Salze, diese Eigenschaft teilt es mit den Monaminen, deren salzsaure und schwefelsaure Salze in Wasser leicht löslich sind, während bei den Diaminen die schwefel-

sauren Salze zum Teil in kaltem Wasser fast unlöslich sind, wie dies ja bei den beiden in dieser Arbeit beschriebenen der Fall ist, löst sich das schwefelsaure Triamidohydrochinon wieder sehr leicht.

Versetzt man die wässrige Lösung zur Wegnahme der Schwefelsäure mit essigsaurem Natron, und schüttelt einige Zeit an der Luft, so tritt Oxydation ein, und es scheiden sich kleine rotgefärbte Prismen ab, welche wahrscheinlich ein Imid des Triamidohydrochinons vorstellen. Bei Zusatz von Ammoniak zur Lösung tritt noch schneller Oxydation ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst tief blau, nach einigem Schütteln geht die Farbe in grün über und in dem Masse, als sie heller wird, scheiden sich prachtvolle cantharidenglänzende Nadeln aus. Dieselben Nadeln bildeten sich auch, als ich das mit essigsaurem Natron erhaltene Oxydationsprodukt mit Ammoniak behandelte.

Auf die Untersuchung dieser an und für sich sehr interessanten Produkte musste ich aus Materialmangel leider verzichten.

Die Constitution des Triamidohydrochinons gelangt durch nachstehende Strukturformel zum Ausdruck.



Da sich in demselben zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung befinden, so mussten sich diese durch die Hinsberg'sche Azin- oder Chinoxalinreaktion, wie man sie auch nennt, wenn Diketone der Fettreihe auf Orthodiamine einwirken, nachweisen lassen.

Zu diesem Zwecke liess ich mehrere Orthodiketone auf eine mit essigsaurem Natron versetzte wässrige Lösung von Triamidohydrochinon einwirken.

Krokonsäure reagirt beim Erwärmen, die Lösung ist zuerst grün gefärbt, beim Abkühlen schlägt sie in rot um und es scheiden sich prachtvolle, einen blauen Flächenschimmer zeigende Nadeln aus.

Diacetyl wirkt ebenfalls in der Wärme ein, die Lösung färbt sich dunkelgrün. Krystalle konnte ich dagegen keine erhalten, wohl deshalb, weil ich die Reaktion mit zu wenig Material in zu verdünnter Lösung ausführte.

Durch diese beiden Reaktionen ist also die Bildung von Azinen genügend bewiesen. Die entstehenden Körper müssten die Eigenschaften der Eurhodine und Eurhodole in sich vereinigen, vorausgesetzt, dass die dritte Amidogruppe intakt bleibt.

Nitrodiimidoresorcin.

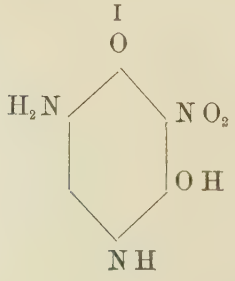
Ich beschreibe an dieser Stelle einen Körper der zwar nicht zu den Derivaten des Dioxychinons gehört, aber für mich von nicht geringer Wichtigkeit ist, da er das Ausgangsmaterial für die im Folgenden zu beschreibenden Körper bildet.

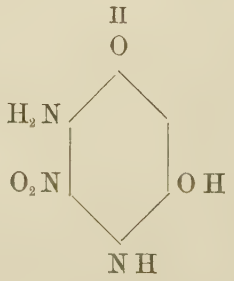
Beim Studium der Eigenschaften des Nitrodiimidohydrochinons hatte ich die Beobachtung gemacht, dass sich beim Erwärmen desselben mit Kalilauge der Stickstoff gerade so eliminiren lässt, wie beim Diimidoresorcin und beim Diimidohydrochinon, und dass sich bei Zusatz von Alkohol ein orangegelber Körper ausscheidet, in welchem ich das Kalisalz des Nitrodioxychinons vermuthete.

Die Darstellung desselben aus Nitrodiimidohydrochinon ist nun ziemlich langwierig und verursacht wegen des Verbrauchs von nicht unbedeutenden Mengen Hydroxylamins ganz erhebliche Kosten. Nichts lag nun näher, als dass ich versuchte aus dem Diamidoresorcin in ähnlicher Weise den Nitrokörper herzustellen, denn da nur ein Nitroparadioxychinon theoretisch möglich ist, so war es ganz gleichgiltig, mit welchem Nitrokörper ich diese Reaktion vornahm.

Bei Ausführung des Versuches zeigte sich, dass die Nitrirung unter gleichen Bedingungen in eben derselben Weise verläuft, wie beim Diamidohydrochinon.

Das Nitrodiimidoresorcin kann nach zwei Strukturformeln constituirt sein.





Bei der Formel I würden die Stickstoffatome so stehen, wie in der Styphninsäure. Bei der zweiten Formel hätte man drei Stickstoffatome in benachbarter Stellung. Durch Reduktion dieses Nitrokörpers muss man die Constitution entscheiden können, indem man die entstehende Amidoverbindung mit derjenigen durch Reduktion der Styphninsäure erhaltenen vergleicht. Beide Körper sind nun, wie die ausgeführten Versuche gezeigt haben, in ihren Eigenschaften, besonders des durch Oxydation erhaltenen Amidodiimidoresorcins, vollkommen identisch. Man erhält also durch Reduktion des Nitrodiimidoresorcins das gewöhnliche Triamidoresorcin, wonach die Constitution für Formel I entschieden ist.

Die Eigenschaften des Nitrodiimidoresorcins sind denjenigen des Nitrodiimidohydrochinons im Allgemeinen ähnlich. Beide besitzen dieselbe Farbe und sind in Bezug auf Krystallisation dimorph.

Ein Unterschied besteht nur in der noch schwierigeren Löslichkeit des Nitrodiimidoresorcins, sodass ich es nicht wie Nitrodiimidohydrochinon mit verdünntem Alkohol, sondern aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren musste.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

1. 0,1940 g Substanz lieferten 0,2816 g Kohlensäure und 0,0587 g Wasser;
2. 0,1820 g Substanz lieferten 36,1 cm³ Stickstoff bei 15° und 745 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C =	39,59%		39,34%
H =	3,36%		2,73%
N =		23,15%	22,95%

Mit conc. Schwefelsäure färbt sich das Nitrodiimidoresorcin violettrot.

Nitrodioxychinon.

Wie schon beim Nitrodiimidohydrochinon erwähnt, giebt dasselbe beim Erwärmen mit Alkalilauge Ammoniakentwickelung, und durch Zusatz von Alkohol wird ein orangegelber Körper gefällt.

Diesen Versuch wiederholte ich nun in grösserem Massstabe mit Nitrodiimidoresorcin und verfuhr genau so wie bei Darstellung des Dioxychinons. Beim Uebersättigen einer Probe mit Salzsäure erhielt ich auch nach vollständig beendeter Reaktion keinen Niederschlag, sondern die Lösung blieb gelb. Für die Erkennung, wie weit die Reaktion vorgeschritten, ist dies unangenehm, jedoch fand ich, dass man bei der Umwandlung des Nitrodiimidoresorcins gar nicht so peinlich auf die Temperatur zu achten braucht; auch schadet ein Ueberschuss von Alkali nichts. Im Allgemeinen scheint der Eintritt der Nitrogruppe die Beständigkeit im Vergleich zum Dioxychinon bedeutend erhöht zu haben.

Die abfiltrirte, dunkel gefärbte Lösung wird mit Alkali versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz des Nitrodioxychinons in kleinen, körnigen Krystallen von gelber bis brauner Farbe ab. Dieselben werden abfiltrirt und noch einigemale in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol auskrystallisiren gelassen. In reinem Zustande bildet das Kalisalz orangegelbe kleine Nadeln, welche nach der Formel

$$C_6 H N O_2 (O K)_2 O_2$$

zusammengesetzt sind. Dasselbe wurde bei 100° getrocknet.

1. 0,2112 g Substanz lieferten 0,1420 g schwefelsaures Kali;
2. 0,1968 g Substanz lieferten 0,1990 g Kohlensäure und 0,0248 g Wasser;

3. 0,2025 g Substanz lieferten 0,2044 g Kohlensäure und 0,0180 g Wasser;
4. 0,2256 g Substanz lieferten 10,6 cm³ Stickstoff bei 19° und 754 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
K =	30,14%	—	—	—	29,88%
C =	—	27,58%	27,52%	—	27,59%
H =	—	1,38%	0,98%	—	0,39%
N =	—	—	—	5,47%	5,36%

Bei stärkerem Erhitzen verpufft das Kalisalz, auch wenn man concentrirte Schwefelsäure hinzugiebt.

Von weiteren Salzen sind noch bemerkenswerth das Barytsalz und das Silbersalz.

Ersteres fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung sofort in schönen, roten Nadeln aus, dieselben sind in Wasser unlöslich. Bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich schwefelsaurer Baryt und das freie Nitrodioxychinon bleibt mit gelber Farbe gelöst.

Das Silbersalz erhielt ich durch doppelte Umsetzung von Nitrodioxychinonkali und salpetersaurem Silber. Sobald als man das salpetersaure Silber zur Lösung gegeben hat, erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Nach einigem Stehen oder schneller beim Erwärmen wird der Niederschlag krystallinisch und hat dann ein orangefarbenes Aussehen.

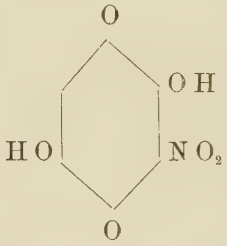
Das freie Nitrodioxychinon kann man durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhalten.

Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es in gelben Nadeln. Mit Aether lässt es sich aus der wässrigen Lösung theilweise extrahiren. Grössere Mengen des freien Körpers stellte ich jedoch nicht her.

Das Nitrodioxychinon bildet das Zwischenglied von Dioxychinon zur Nitranilsäure und diese Auffassungsweise steht mit seinen Eigenschaften vollkommen im Einklang.

Es ist stärker sauer als Dioxychinon, aber schwächer als Nitranilsäure. In Bezug auf Löslichkeit der Alkalisalze nimmt es auch die mittlere Stellung ein; während dieselben beim Dioxychinon sehr leicht löslich sind, ist dies beim Nitrodioxychinon schon nicht mehr der Fall, und bei der Nitranilsäure dient ja der schwerlösliche Niederschlag, der mit Kalilauge erzeugt wird, geradezu als Reagenz auf erstere.

Die Strukturformel ergiebt sich von selbst, da bloss ein Nitroparadioxychinon möglich ist.



Nitrodioxychinon färbt direkt auf Wolle in mit Essigsäure schwach angesäuertem Bade mit gelber Farbe, fast mit gleicher Nüance auf solche, die mit Chrom gebeizt ist.

Amidotetraoxybenzol.

Das Nitrodioxychinon lässt sich durch saure Zinnchlorürlösung leicht reduciren. Als Zwischenprodukt entsteht ein violetter Körper. Derselbe scheidet sich jedoch nicht aus, und wurde deshalb auch nicht weiter versucht, denselben zu isoliren.

Zur Reduktion benutzte ich gleich das Nitrodioxychinonkali und fand folgende Methode für zweckmässig.

Etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür wird in Wasser gelöst und die nöthige Menge Salzsäure zugegeben. Hierauf giesst man unter Umrühren das in Wasser gelöste Kalisalz hinzu und erwärmt. Die Violettfärbung tritt sofort ein, verschwindet aber mit der Zeit, es wurde sodann durch langsames Eintragen von Zink der grösste Theil des Zinns ausgeschieden. Zu der klaren filtrirten Lösung, die noch schwach bräunlich gefärbt ist, giebt man einen grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure und lässt erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne, silberglänzende, farblose, flache Nadeln aus, welche sich nach mehrtägigem Stehen noch bedeutend vermehren. Nachdem sie abfiltrirt sind, werden sie mit conc. Salzsäure ausgewaschen. Zum Reinigen löste ich sie in wenig Wasser und schied dieselben wieder durch Zusatz von Salzsäure aus.

Hierbei macht sich aber schon die leichte Oxydationsfähigkeit des Körpers bemerkbar, indem sich die Mutterlauge in Berührung mit Luft grün färbt.

Da sich die Substanz bei 100° braun färbt, wurde sie über Aetzkalk getrocknet. Die erhaltenen Analysenresultate ergaben eine Zusammensetzung nach der Formel:

$$C_6\,H\,(O\,H)_4\,N\,H_2\,H\,Cl + H_2\,O$$

1. 0,1438 g Substanz lieferten 0,1800 g Kohlensäure und 0,0653 g Wasser;
2. 0,1366 g Substanz lieferten 7,8 cm^3 Stickstoff bei 21° und 728 mm Barometerstand:
3. 0,080 g Substanz lieferten 0,0601 g Chlorsilber.

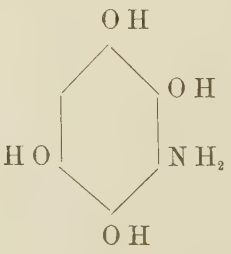
	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C =	34,13%	—	—	34,06%
H =	5,04%	—	—	4,73%
N =	—	6,39%	—	6,62%
Cl =	—	—	16,86%	16,74%

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, selbst wenn man zur alkoholischen Lösung Aether setzt, krystallisirt nichts aus. Dieselbe Eigenschaft besitzt das schwefelsaure Salz.

Die leichte Löslichkeit und leichte Oxydirbarkeit des Körpers thut den Ausbeuten grossen Abbruch, da der grösste Theil immer in den Mutterlaugen zurückbleibt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Amidotetraoxybenzols mit Ammoniak und schüttelt, so oxydirt sich dieselbe unter prachtvoller Blaufärbung, welche bei weiterem Schütteln über grün in ein missfarbiges grünbraun übergeht, jedoch fällt kein Imidkörper aus.

Die Constitution des Amidotetraoxybenzols ergiebt sich aus derjenigen des Nitrodioxychinons; es ist, wie dieses, bloss eins theoretisch möglich.

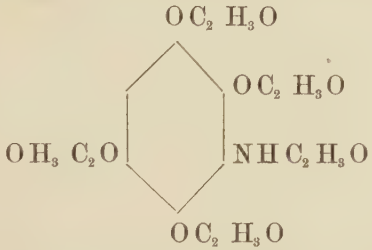


Pentaacetylamidotetraoxybenzol.

Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron führt das Amidotetraoxybenzol in ein farbloses Acetylderivat über, welches beim Verdünnen mit Wasser in schönen Nadeln ausfällt.

Zur Reinigung krystallisirte ich dasselbe aus verdünntem Alkohol um. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 242° unter Bräunung.

Aus der ausgeführten Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergiebt sich, dass fünf einwertige Reste der Essigsäure eingetreten sind, wonach dem Acetylderivat folgende Formel zukommt.

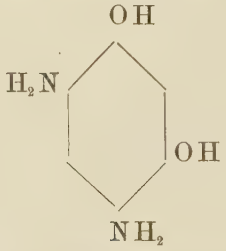


1. 0,2130 g Substanz lieferten 0,0848 g Wasser;
2. 0,1956 g Substanz lieferten 0,0820 g Wasser;
3. 0,1800 g Substanz lieferten 0,3445 g Kohlensäure und 0,0800 g Wasser;
4. 0,2107 g Substanz lieferten 7,1 cm³ Stickstoff bei 21° und 742 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C =	—	—	52,20%	—	52,32%
H =	4,42%	4,66%	4,93%	—	4,63%
N =	—	—	—	3,84%	3,82%

Zusammenstellung der Resultate.

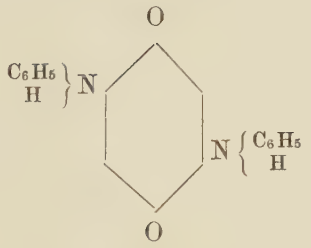
1. Kalilauge verwandelt das Diimidoresorcin in der Wärme unter Ausscheidung des Stickstoffs als Ammoniak in *Dioxychinon.*
2. Durch Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure in der Kälte lässt sich das Dioxychinon zu *Nitranilsäure* nitriren; die Hydroxyle befinden sich daher ebenfalls in *para* Stellung.
3. Aus der symmetrischen Constitution des Dioxychinons ergiebt sich weiter diejenige des *Diamidoresorcins.*



4. Zinnchlorür und Salzsäure reduciren Dioxychinon zu *Tetraoxybenzol.*
5. Das Tetraoxybenzol lässt sich leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *Tetraacetylderivat* überführen.

$$C_6 H_2 (O C_2 H_3 O)_4$$

6. Anilin reagirt in der Siedhitze mit Dioxychinon unter Bildung eines Dianilides, *Dianilidochinon.*
7. Durch Identificirung dieses Dianilides mit dem von A. W. Hofmann aus Chinon und Anilin dargestellten, wurde es möglich, die Constitution dieses Körpers genau festzustellen.



8. Ein *Aether*, der durch Behandeln von Dioxychinonsilber mit Jodmethyl entsteht, konnte der geringen Ausbeuten wegen nicht näher untersucht werden.
9. Mit Hydroxylamin bildet das Dioxychinon das *Dioxychinondioxim* $C_6H_2(OH)_2(NOH)_2$.
10. Das Dioxychinondioxim lässt sich leicht durch Zinn und Salzsäure zu *Diamidohydrochinon* reduciren.
11. Durch Oxydation des Diamidohydrochinons mit Eisenchlorid oder Luft in ammoniakalischer Lösung entsteht, analog wie bei dem Diamidoresorcin ein *Diimid,* welches mit Kalilauge erwärmt Dioxychinon zurückbildet.
12. Das Diamidohydrochinon liefert glatt beim Acetyliren das *Tetraacetyldiamidohydrochinon.*
13. Dieses Acetylderivat lässt sich nicht wie das Preusser'sche in ein Diacetyldiamidochinon überführen, sondern tauscht bei analoger Behandlung eine Amidogruppe gegen eine Hydroxylgruppe aus. Es bildet sich das *Acetylamidooxychinon.*
14. Salpetersäure führt das Diamidohydrochinon leicht in *Nitrodiimidohydrochinon* über.
15. Bei der Reduktion liefert dasselbe *Triamidohydrochinon.*
16. Da bei diesem zwei Amidogruppen benachbart sind, so reagirt dasselbe mit *ortho* Diketonen unter Azinbildung.
17. Analog dem Diamidohydrochinon lässt sich auch das Diamidoresorcin nitriren zu *Nitrodiimidoresorcin.*
18. Das Nitrodiimidoresorcin kann nach zwei Formeln constituirt sein. Bei Vergleich seines Reduktionsproduktes mit demjenigen aus Styphninsäure erhaltenen stellte sich jedoch deren Identität heraus, wonach die drei

Stickstoffatome sich zueinander in *meta* Stellung befinden.

19. Beide Nitrokörper liefern beim Behandeln mit Kalilauge *Nitrodioxychinon.*
20. Durch Reduktion des Nitrodioxychinons lässt sich *Amidotetraoxybenzol* erhalten.
21. Aus letzterem erhält man leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron *Pentaacetylamidotetraoxybenzol.*

Nachtrag.

Vor einigen Jahren sind von Löwy[1]) zwei Körper beschrieben worden, welche dieser Chemiker für das Dioxychinon und das Tetraoxybenzol hielt, die sich in ihren Eigenschaften von den hier beschriebenen Substanzen der gleichen Zusammenstellung und Constitution aber wesentlich unterscheiden.

Absichtlich wurde die Löwy'sche Arbeit in der Einleitung nicht erwähnt, da im Laboratorium des Herrn Prof. Hantzsch die Arbeit fortgesetzt wurde und ich die Resultate derselben erst abwarten wollte.

Als diese Abhandlung bereits fertiggestellt war, erschien in den Berliner Berichten von Böniger[2]) eine Arbeit, in welcher die Löwy'schen Angaben zum Theil erweitert, zum Theil richtig gestellt werden, letzteres gilt hauptsächlich für das Tetraoxybenzol.

Der durch Verseifen von Dioxychinonterephtalsäureäther in schwarzbraunen Krystallen erhaltene Körper, wie ihn Löwy beschreibt, ist nach Böniger Dioxychinon. Letzterem ist die Reinigung und hierdurch die Identificirung mit dem von mir beschriebenen Dioxychinon gelungen.

Weiter ist Böniger in der Lage, die Angaben Löwy's über das Tetraoxybenzol richtig zu stellen. Das in den Lehrbüchern als in gelben Nadeln krystallisirende, durch Verseifung aus dem Tetraoxyterephtalsäureäther beschriebene Tetraoxybenzol, ist nichts weiter als zurückgebildeter Dioxychinonterephtalsäureäther, der mit dem Tetraoxybenzol dieselbe

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges., XIX, 2385.

[2]) Berichte der deutschen chem. Ges., XXII, 1284.

procentische Zusammensetzung hat. Es fällt also hierdurch die von Hantzsch und Hermann [1]) gemachte Annahme, wonach der gelben Farbe wegen eine desmotrope Modification des Tetraoxybenzols ein Dioxychinondihydrür vorläge, fort. Auch hier wieder bestätigt sich der Satz, dass alle wahren Hydroxylderivate des Benzols farblos sind.

Ein Dioxim des Dioxychinonterephtalsäureäthers, welches ich bei Beschreibung des Dioxychinondioxims erwähnte, ist von Böniger als Oxyammoniumsalz erkannt worden, es liegt also kein Dioxim vor.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass es mittlerweile Herrn Professor Nietzki gelungen ist, aus dem Dioxychinon, ähnlich der Nitranilsäure auch die Bromanilsäure herzustellen, indem er die berechnete Menge Brom in Alkali löste, zur alkalischen Lösung des Dioxychinons setzte und ansäuerte, worauf die Bromanilsäure in prachtvollen rotvioletten Nadeln auskrystallisirte.

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges., XX, 2801.